

MENU**SEARCH****INDEX****DETAIL****JAPANESE**

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-263683

(43)Date of publication of application : 26.09.2000

(51)Int.Cl. B32B 9/00

B32B 1/02

B32B 27/34

B32B 27/36

B65D 65/40

(21)Application number : 11-067720

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.1999

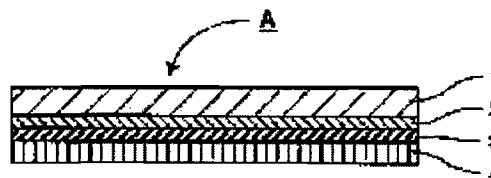
(72)Inventor : KANAI MITSURU
KUROKAWA HIDEKI
TSUZUKI MICHINORI
TAKAHASHI HIDEAKI
YAMAMOTO HIROSHI

(54) **LAMINATED MATERIAL AND PACKAGING CONTAINER USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated material having excellent transparency and high barrier properties against oxygen gas or steam, rich in aroma retentivity, impact resistance, thrust resistance, the preservability of content, having post- processing aptitude and excellent in laminate strength and good in filling and packaging aptitude to content, especially, a liquid seasoning and a packaging container using the same.

SOLUTION: One layer composed of an inorg. oxide thin film 2 or a multilayered film comprising two or more inorg. oxide thin films 2 is provided on one surface of a nylon film 1 and a barrier resin layer 3 comprising a resin compsn. containing a barrier polyester resin as a main component of a vehicle is provided on the inorg. oxide thin films 2 and at least heat-sealable resin layer 4 is



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-263683
(P2000-263683A)

(43) 公開日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード* (参考)
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 3 E 0 8 6
1/02		1/02	4 F 1 0 0
27/34		27/34	
27/36		27/36	
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 19 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-67720

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(72) 発明者 金井 満
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72) 発明者 黒川 英樹
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(74) 代理人 100111659
弁理士 金山 聡

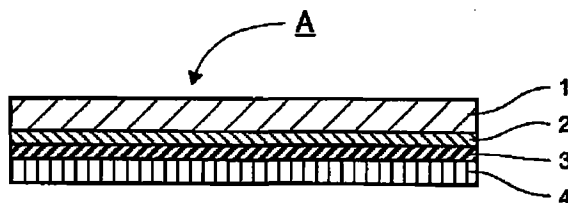
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層材およびそれを使用した包装用容器

(57) 【要約】

【課題】 優れた透明性と酸素ガス、水蒸気等に対する高いバリア性とを有し、更に、保香性、耐衝撃性、耐突き刺し性、内容物に対する保存性等に富み、かつ、後加工適性を有し、また、ラミネート強度に優れ、内容物、特に、液体調味料に対する充填包装適性の良好な積層材およびそれを使用した包装用容器を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 ナイロンフィルム的一方の面に、無機酸化物の薄膜の1層または2層以上の多層膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、バリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層を設け、更にまた、該バリア性樹脂層の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層したことを特徴とする積層材およびそれを使用した包装用容器に関するものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナイロンフィルムの一の面に、無機酸化物の薄膜の1層または2層以上の多層膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、バリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層を設け、更にまた、該バリア性樹脂層の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層したことを特徴とする積層材。

【請求項2】 ナイロンフィルムが、二軸延伸ナイロンフィルムであることを特徴とする上記の請求項1に記載する積層材。

【請求項3】 無機酸化物の薄膜が、無機酸化物の蒸着膜の1層または2層以上からなることを特徴とする上記の請求項1～2に記載する積層材。

【請求項4】 無機酸化物の薄膜が、物理気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の1層または2層以上からなることを特徴とする上記の請求項1～3に記載する積層材。

【請求項5】 無機酸化物の薄膜が、化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の1層または2層以上からなることを特徴とする上記の請求項1～3に記載する積層材。

【請求項6】 無機酸化物の薄膜が、物理気相成長法および化学気相成長法による無機酸化物の蒸着膜の2層以上からなることを特徴とする上記の請求項1～3に記載する積層材。

【請求項7】 無機酸化物の蒸着膜が、酸化珪素または酸化アルミニウムの蒸着膜からなることを特徴とする上記の請求項1～6に記載する積層材。

【請求項8】 バリア性ポリエステル系樹脂が、エチレングリコールとテレフタル酸との重縮合からなり、更に、上記のエチレングリコールとテレフタル酸成分の一部をアジピン酸およびイソフタル酸成分で変性して重縮合した変性ポリエステル系樹脂であることを特徴とする上記の請求項1～7に記載する積層材。

【請求項9】 バリア性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が、0℃～80℃の範囲内であり、更に、分子量が、1000～30000の範囲内であることを特徴とする請求項1～8に記載する積層材。

【請求項10】 バリア性ポリエステル系樹脂が、ガラス転移点が、45℃～75℃の範囲内であり、更に、分子量が、10000～25000の範囲内であることを特徴とする請求項1～9に記載する積層材。

【請求項11】 樹脂組成物が、多官能性イソシアネート化合物を含むことを特徴とする上記の請求項1～10に記載する積層材。

【請求項12】 バリア性樹脂層の膜厚が、1～10g/m²（乾燥状態）であることを特徴とする上記の請求項1～11に記載する積層材。

【請求項13】 無機酸化物の薄膜とバリア性樹脂層と

の間に、シランカップリング剤を含むプライマー組成物またはポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜を介して積層することを特徴とする上記の請求項1～12に記載する積層材。

【請求項14】 シランカップリング剤を含むプライマー組成物が、シランカップリング剤と充填剤とを含むポリウレタン系樹脂組成物からなることを特徴とする上記の請求項13に記載する積層材。

【請求項15】 シランカップリング剤を含むプライマー組成物が、シランカップリング剤を含む水・アルコール系からなることを特徴とする上記の請求項13に記載する積層材。

【請求項16】 バリア性樹脂層とヒートシール性樹脂層との間に、アンカーコート剤層またはラミネート用接着剤層を介して積層してなることを特徴とする上記の請求項1～15に記載する積層材。

【請求項17】 ラミネート用接着剤層が、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールと多官能イソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されるラミネート用接着剤層からなることを特徴とする上記の請求項16に記載する積層材。

【請求項18】 ラミネート用接着剤層が、JIS K 6301に準じた4号ダンベルにて23℃、50%RHの環境下で300mm/min.の速度条件で測定して、300%～550%の引っ張り伸度を有することを特徴とする上記の請求項17に記載する積層材。

【請求項19】 ナイロンフィルムの一の面に、無機酸化物の薄膜の1層または2層以上の多層膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、バリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層を設け、更にまた、該バリア性樹脂層の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層した積層材を使用し、これを製袋または製函してなることを特徴とする包装用容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層材およびそれを使用した包装用容器に関し、更に詳しくは、透明性、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性、保香性、耐衝撃性、耐突き刺し性、ラミネート強度、内容物に対する保存性等に優れ、食品包装分野、医薬品包装分野、洗剤、シャンプー、オイル、歯磨き等の非食品分野等における種々の物品、特に、ドレッシング、油、醤油、味噌、ソース、酢、マヨネーズ等の液体調味料等に対する充填包装適性を有し、更に、電子レンジ適性を備え、かつ、後加工適性に優れた積層材およびそれを使用した包装用容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性を備え、良好な保存適性を有する包装用材料として

は、種々のものが開発され、提案されているが、近年、それらの一つとして、可撓性プラスチック基材の上に、酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物の蒸着膜を設けた構成からなる透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材および包装用容器等が提案されている。このものは、従来のアルミニウム箔、ポリ塩化ビニリデン系樹脂コートナイロンフィルム等を使用した包装用積層材等と比較して、透明性に優れ、かつ、水蒸気、酸素ガス等に対する高いバリア性と保香性等を有し、更に、廃棄時における環境上の問題もなく、包装用材料、その他等にその需要が大いに期待されているものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材等におけるバリア性能は、アルミニウム箔等のバリア材と比べて、酸素ガス、水蒸気等に対するバリア性能が劣るという問題点がある。このため、上記の透明バリアフィルム、それを使用した包装用積層材等においては、バリア性能を上げるために、蒸着膜の膜厚を厚くすること、あるいは、バリア層と共に積層材の全体の層の厚さを厚くすること等が試みられている。しかしながら、上記のような透明バリアフィルム、およびそれを使用した包装用積層材においては、無機酸化物の蒸着膜からなるバリア層それ自体が、可撓性に劣ることから、そのフィルムを丸めたり、あるいは折り曲げたりすると、蒸着膜に簡単にクラックを発生し易く、例えば、印刷・ラミネート等の後加工時に、上記のような操作を採ると、簡単にクラックを発生し、一度、クラックが発生すると、バリア性を著しく低下するという問題点がある。また、上記の透明バリアフィルム、およびそれを使用した包装用積層材等においては、例えば、そのバリア性を向上させるために、蒸着膜の膜厚を厚くすることを試みると、逆に、蒸着膜の膜厚を厚くすることにより、クラック等が発生し易くなり、上記と同様な問題点を有するものである。更に、上記の透明バリアフィルム、およびそれを使用した包装用積層材においては、これが吸湿により寸法変化等を起こすと、蒸着膜がその寸法変化に追従し難く、簡単にクラックが発生し、この場合も、上記と同様な問題点を有することになるものである。また、上記の膜厚を向上させると、蒸着膜に着色が起こり、例えば、包装用材料等として使用すると、内容物の商品価値を著しく損なうという問題点がある。次にまた、上記のような透明バリアフィルムに、他の樹脂のフィルムないしシート等を押出しコート加工、あるいは、ドライラミネート加工等を行って包装用積層材を製造する場合、透明バリアフィルムとラミネート用接着剤、アンカーコート剤等との接着力が低いという問題点もあり、而して、そのようなラミネート強度の低下により、しばしば、袋体を構成する積層材において、層間剥離等を引き起こすという問題点がある。特に、内容物として、液体調味料等の液状な

いし粘体状の内容物を充填包装すると、その内容物の影響を受けて、その袋体を構成する積層材において、ラミネート強度に欠けて、その層間において剥離現象等を引き起こし、その要をなさないという問題点がある。而して、上記のラミネート強度等を向上させるために、コロナ処理等の前処理を行う場合もあるが、透明バリアフィルムにおいてはその効果があまり認められず、逆に、蒸着層に傷をつけるという問題点がある。また、上記の液体調味料等を充填包装する場合、無機酸化物の蒸着膜を設ける基材フィルムとして、ナイロンフィルム等を使用したものは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用したものと比較して、基材フィルム自身の保香性の違いから、保香性が劣るという問題点がある更にまた、上記の場合に、無機酸化物の蒸着膜の上に、更に、金属アルコキシド化合物あるいはその加水分解物を主剤とするゾルゲルコーティング剤によるガスバリア性被膜を積層した透明バリア性フィルムも提案されているが、基材フィルムとして、ナイロンフィルム等を使用したものは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを使用したものに比較して、保香性等が劣るという問題点を解決し得ないものであるというのが実状である。そこで本発明は、上記のような事情に鑑み、優れた透明性と酸素ガス、水蒸気等に対する高いバリア性とを有し、更に、保香性、耐衝撃性、耐突き刺し性、内容物に対する保存性等に富み、かつ、後加工適性を有し、また、ラミネート強度に優れ、内容物、特に、液体調味料に対する充填包装適性の良好な積層材およびそれを使用した包装用容器を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような問題点を解決すべく種々研究の結果、耐衝撃性、耐突き刺し性等に優れ、強靱性に富む二軸延伸ナイロンフィルム、無機酸化物の薄膜とバリア性ポリエステル系樹脂によるバリア性樹脂層との組み合わせ、有機性と無機性とを有するシランカップリング剤、伸長性を有するポリウレタン系樹脂等に着目し、まず、二軸延伸ナイロンフィルムの一方の面に、無機酸化物の薄膜の1層または2層以上の多層膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、バリア性ポリエステル系樹脂ビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層を設け、更にまた、該バリア性樹脂層の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層して積層材を製造し、而して、該積層材を使用して製袋または製函して包装用容器を製造し、次いで、該包装用容器内に内容物、特に、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物を充填包装したところ、優れた透明性と、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する高いバリア性を有し、更に、保香性、耐衝撃性、耐突き刺し性、ラミネート強度等に優れ、また、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物に対する保存性に優れ、かつ、後加工時にクラック等の発生もなく、極めて高い後加工適性

を有し、更に、包装製品を電子レンジにかけても、十分にその電子レンジ適性を有し、包装用材料として種々の物品の充填包装適性を有する積層材およびそれを使用した包装用容器等を製造し得ることを見出して本発明を完成したものである。

【0005】すなわち、本発明は、ナイロンフィルムの一方向面に、無機酸化物の薄膜の1層または2層以上の多層膜を設け、更に、該無機酸化物の薄膜の上に、バリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層を設け、更にまた、該バリア性樹脂層の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層したことを特徴とする積層材およびそれを使用した包装用容器に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】上記の本発明について以下に更に詳しく説明する。まず、本発明にかかる積層材およびそれを使用した包装用容器の構成についてその二三を例示して図面を用いて説明すると、図1および図2は、本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図であり、図3および図4は、上記の本発明にかかる積層材を使用して製袋ないし製函した包装用容器の構成を示す概略的斜視図である。

【0007】まず、本発明にかかる積層材Aは、図1に示すように、ナイロンフィルム1の一方向面に、無機酸化物の薄膜2の1層、または、その2層以上の多層膜

(図示せず)を設け、更に、該無機酸化物の薄膜2の上に、バリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層3を設け、更にまた、該バリア性樹脂層3の上に、少なくとも、ヒートシール性樹脂層4を積層した構成からなることを基本構造とするものである。而して、本発明にかかる積層材について、具体例を例示すると、図2に示すように、上記の図1に示す積層材Aにおいて、無機酸化物の薄膜2とバリア性樹脂層3との間に、必要ならば、例えば、シランカップリン剤を含むプライマー組成物またはポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜5を介して、該無機酸化物の薄膜2とバリア性樹脂層3とを積層してなる積層材Bを挙げることができる。更に、本発明にかかる積層材について、他の例を例示すると、図3に示すように、上記の図1に示す積層材Aにおいて、バリア性樹脂層3とヒートシール性樹脂層4との間に、必要ならば、例えば、アンカーコート剤層6またはラミネート用接着剤層6aを介して、少なくとも、ヒートシール性樹脂層4を積層してなる積層材Cを挙げることができる。而して、上記に挙げた例は、本発明にかかる積層材を構成する二三の例示であり、これによって本発明は限定されるものではなく、例えば、本発明においては、図示しないが、コーティング薄膜、アンカーコート剤層、または、ラミネート用接着剤層等は併用してもよく、また、ヒートシール性樹脂層等の他に、更に、

その使用目的、充填包装する内容物、流通経路、販売形態、用途等によって、他の基材を任意に積層して、種々の形態の積層材を設計して製造することができるものである。なお、本発明において、無機酸化物の薄膜と、コーティング薄膜と、バリア性樹脂層と、アンカーコート剤層またはラミネート用接着剤層とは、密接着性等の作用効果を奏するために、この順序で相互に隣接して積層していることが重要であるが、その他の各基材は、その使用目的、用途等によって、任意に積層して、種々の形態の積層材を設計して製造することができるものである。

【0008】次に、本発明において、上記のような積層材を使用して製袋ないし製函してなる本発明にかかる包装用容器の構成について説明すると、かかる包装用容器としては、例えば、上記の図1に示す積層材Aを使用し、製袋ないし製函した包装用容器を例示して説明すると、図4の概略的斜視図に示すように、上記の積層材A、Aを2枚用意し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層4、4の面を対向させて重ね合わせ、しかる後その外周周辺の端部の三方をヒートシールしてシール部7、7、7を形成して、本発明にかかる三方シール型の軟包装用容器Dを製造することができる。而して、上記の三方シール型の軟包装用容器Dにおいては、その上方の開口部から内容物を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして、各種の包装製品を製造することができる。

【0009】或いはまた、本発明において、本発明にかかる包装用容器としては、図5の概略的斜視図に示すように、上記の図1に示す積層材Aを使用し、その最内層に位置するヒートシール性樹脂層4、4の面を対向させて重ね合わせ、しかる後その外周周辺の端部の二方をヒートシールしてシール部7、7を形成して、本発明にかかる二方シール型の軟包装用容器Eを製造することができる。而して、上記の二方シール型の軟包装用容器Eにおいては、上記と同様に、その上方の開口部から内容物を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして、各種の包装製品を製造することができる。なお、本発明においては、上記に図示した例示の包装用容器に限定されるものでないことは言うまでもないことであり、その目的、用途等により、種々の形態の包装用容器を製造することができることは言うまでもないことである。

【0010】次に、本発明において、上記のような本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成する材料、その製造法等について説明すると、かかる材料、製造法等としては、種々のものを採用することができる。まず、本発明において、本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成するナイロンフィルムとしては、耐衝撃性、耐突き刺し性等に優れ、強靱性に富み、更に、無機酸化物の薄膜を保持し得るポリアミド系樹脂のフィルムないしシートであればいずれのものでも使用することができる。具

体的には、例えば、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン7、ナイロン11、ナイロン12、その他等の各種のポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートを使用することができる。而して、上記のポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートは、例えば、テンター方式、あるいは、チューブラー方式等の通常の1～2軸延伸方法で1～2軸方向に延伸加工した1～2軸延伸ポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートを使用することが望ましく、また、その膜厚としては、5～200 μm 位、好ましくは、10～50 μm 位が望ましい。なお、上記のポリアミド系樹脂のフィルムないしシートは、必要ならば、アンカーコート剤等をコーティングして表面平滑化処理等を施すこともでき、また、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、オゾン処理、火炎処理、その他等の表面処理を任意に施すことができる。本発明においては、上記のようなポリアミド系樹脂（ナイロン）のフィルムないしシートを基材として使用することにより、それが有する強度、耐衝撃性、耐突き刺し性等の強靱性を利用して、それらの特性を有する積層材を製造することができるものである。

【0011】次に、本発明において、本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成する無機酸化物の薄膜について説明すると、かかる無機酸化物の薄膜は、基本的には金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜であれば使用可能であり、例えば、珪素（Si）、アルミニウム（Al）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、カリウム（K）、スズ（Sn）、ナトリウム（Na）、ホウ素（B）、チタン（Ti）、鉛（Pb）、ジルコニウム（Zr）、イットリウム（Y）等の金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜を使用することができる。而して、包装用材料等に適するものとしては、珪素（Si）、アルミニウム（Al）等の金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜を挙げることができる。而して、上記の金属の酸化物をアモルファス（非晶質）化した薄膜は、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等のように金属酸化物として呼ぶことができ、その表記は、例えば、 SiO_x 、 AlO_x 、 MgO_x 等のように MO_x （ただし、式中、Mは、金属元素を表し、Xの値は、金属元素によってそれぞれ範囲が異なる。）で表される。また、上記のXの値の範囲としては、珪素（Si）は、0～2、アルミニウム（Al）は、0～1.5、マグネシウム（Mg）は、0～1、カルシウム（Ca）は、0～1、カリウム（K）は、0～0.5、スズ（Sn）は、0～2、ナトリウム（Na）は、0～0.5、ホウ素（B）は、0～1.5、チタン（Ti）は、0～2、鉛（Pb）は、0～1、ジルコニウム（Zr）は0～2、イットリウム（Y）は、0～1.5の範囲の値をとることができる。上記において、X=0の場合、完全な金属であり、透明

ではなく全く使用することができない、また、Xの範囲の上限は、完全に酸化した値である。本発明において、包装用材料としては、一般的に、珪素（Si）、アルミニウム（Al）以外は、使用される例に乏しく、ケイ素（Si）は、1.0～2.0、アルミニウム（Al）は、0.5～1.5の範囲の値のものを使用することができる。

【0012】ところで、本発明において、無機酸化物の薄膜としては、上記のような無機酸化物の薄膜の1層、あるいは、無機酸化物の薄膜の2層以上の多層膜からなる無機酸化物の薄膜を使用するものである。而して、本発明において、ナイロンフィルムの上に、無機酸化物の薄膜の1層あるいは2層以上の多層膜の製膜化法について説明すると、かかる方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法（Physical Vapor Deposition法、PVD法）、あるいは、プラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition法、CVD法）等を挙げることができる。本発明において、上記の製膜化法について更に説明すると、例えば、上記のような金属の酸化物を原料とし、これを加熱して蒸気化してナイロンフィルムの上に蒸着する真空蒸着法、または、原料に金属または金属の酸化物を使用し、酸素を導入して酸化させてナイロンフィルムの上に蒸着する酸化反応蒸着法、更に、酸化反応をプラズマで助成するプラズマ助成式の酸化反応蒸着法等を用いて蒸着膜を形成することができる。また、本発明においては、酸化ケイ素の蒸着膜を形成する場合、オルガノシロキサンを原料とするプラズマ化学気相成長法を用いて蒸着膜を形成することができる。本発明において、上記の無機酸化物の薄膜の膜厚としては、使用する金属または金属の酸化物の種類等によって異なるが、例えば、無機酸化物の薄膜の1層の厚さとしては、50～2000 \AA 位、好ましくは、100～1000 \AA 位の範囲内で任意に選択して形成することが望ましく、また、無機酸化物の薄膜の2層以上の多層膜の厚さとしては、100～4000 \AA 位、好ましくは、120～2000 \AA 位が望ましいものである。

【0013】本発明において、無機酸化物の薄膜の1層あるいは2層以上の多層膜の製膜化法について、その具体例を挙げると、図6は、巻き取り式真空蒸着機の一例を示す概略的構成図である。図6に示すように、真空チャンバー111の中で、巻き出しロール112から繰り出すナイロンフィルム113は、コーティングドラム114を通り、蒸着チャンバー115の中に入り、ここで、るつば116で熱せられた蒸着源を蒸発させ、更に、必要ならば、酸素吹き出し口117より酸素等を噴出させながら、上記の冷却したコーティングドラム114上のナイロンフィルム113の上に、マスク118、

118を介して無機酸化物の蒸着膜を成膜化し、次いで蒸着膜を形成したナイロンフィルム113を真空チャンパー111内に送り出し、次いで、巻き取りロール119に巻き取ることによって、無機酸化物の薄膜を有するナイロンフィルム113を製造することができる。而して、本発明においては、上記のような製膜化を繰り返すか、あるいは、図示しないが、上記のような巻き取り式真空蒸着機を2連ないしそれ以上に連結して連続的に蒸着することにより、無機酸化物の薄膜の2層以上の多層膜をからなる無機酸化物の薄膜を製膜化することができるものである。

【0014】また、本発明において、上記のプラズマ化学気相成長法によって無機酸化物の薄膜を2層以上に重層する製膜化法について具体例を例示すると、図7は、プラズマ化学蒸着装置の一例を例示する概略的構成図である。図7に示すように、プラズマ化学蒸着装置211の真空チャンパー212内に配置された巻き出しロール213からナイロンフィルム214を繰り出し、更に、補助ロール215を介して一定の速度で搬送され、次いで、冷却・電極ドラム216周面上において、原料揮発供給装置217、218、219から供給される、例えば、有機珪素化合物、酸素ガス、不活性ガス等からなる混合ガスを原料供給ノズル220を通して導入し、グロー放電プラズマ221によって、ナイロンフィルム214の一方の面に、酸化珪素の蒸着膜等の無機酸化物の薄膜を形成し製膜化し、而して、冷却・電極ドラム216は、真空チャンパー212外に配置されている電源222から所定の電圧が印加されており、また、冷却・電極ドラム216の近傍には、マグネット223を配置してプラズマの発生を促進し、次に、上記で酸化珪素の蒸着膜等の無機酸化物の薄膜を形成したナイロンフィルム214は、補助ロール215を介して巻き取りロール224に巻き取って、無機酸化物の薄膜を有するナイロンフィルムを製造することができる。而して、本発明においては、上記のような製膜化を繰り返すか、あるいは、図示しないが、上記のようなプラズマ化学蒸着装置を2連ないしそれ以上に連結して連続的に蒸着することにより、無機酸化物の薄膜の2層以上の多層膜からなる無機酸化物の薄膜を製膜化することができるものである。なお、図中、225は、真空ポンプを表す。

【0015】更に、本発明において、無機酸化物の薄膜の2層以上の多層膜の製膜化法としては、前述の例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理気相成長法(Physical Vapor Deposition法、PVD法)とプラズマ化学気相成長法、熱化学気相成長法、光化学気相成長法等の化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition法、CVD法)とを組み合わせ、その両者からなる無機酸化物の薄膜を2層以上に重層して製膜化することにより、無機酸化物の薄膜の2層

以上の多層膜からなる無機酸化物の薄膜を製造することもできる。すなわち、図示しないが、まず、上記の巻き取り式真空蒸着機を用いて、第1の無機酸化物の薄膜を形成し、次に、その無機酸化物の薄膜の上に、上記のプラズマ化学蒸着装置を用いて、第2の無機酸化物の薄膜を形成し、その第1および第2の無機酸化物の薄膜により、無機酸化物の薄膜の2層以上の多層膜からなる無機酸化物の薄膜を形成することができる。上記において、製膜化の順序は、いずれでもよく、例えば、先に、巻き取り式真空蒸着機を用いて製膜化し、次に、プラズマ化学蒸着装置を用いて製膜化してもよく、その逆の順序で製膜化してもよいものである。

【0016】上記において、無機酸化物の薄膜としての酸化珪素の蒸着膜を主体とする薄膜は、少なくとも珪素と酸素とを構成元素として有する珪素化合物からなり、更に、微量構成元素として、炭素または水素の一種以上の元素を含み、また、その膜厚が、50~500Åの範囲内であることが好ましいものである。而して、本発明において、上記のような酸化珪素の薄膜としては、有機珪素化合物を原料とし、低温プラズマ発生装置等を利用するプラズマ化学気相成長法を用いて形成した蒸着膜を使用することができる。上記において、有機珪素化合物としては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビニルトリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、ヘキサメチルジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、その他等を使用することができる。本発明において、上記のような有機珪素化合物の中でも、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、または、ヘキサメチルジシロキサンを原料として使用することが、その取り扱い性、形成された蒸着膜の特性等から、特に、好ましい原料である。また、上記において、低温プラズマ発生装置としては、例えば、高周波プラズマ、パルス波プラズマ、マイクロ波プラズマ等の発生装置を使用することができ、而して、本発明においては、高活性の安定したプラズマを得るためには、高周波プラズマ方式による発生装置を使用することが望ましい。

【0017】次に、本発明において、本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成するバリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層について説明すると、かかるバリア性樹脂層としては、まず、例えば、バリア性ポリエステル系樹脂の1種ないしそれ以上をビヒクルの主成分とし、これに、必要ならば、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の光安定剤、分散剤、増粘剤、乾

燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤等で十分に混練して、固形分5〜30重量%位からなる溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等からなる樹脂組成物を調整する。而して、本発明においては、上記の樹脂組成物を使用し、例えば、ロールコート法、グラビアロールコート法、キスロールコート法、スクイーズロールコート法、リバースロールコート法、カーテンフローコート法、その他等のコーティング法により、コーティング量、例えば、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位、好ましくは、 $1\text{ g/m}^2 \sim 10\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位、より好ましくは、 $3\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位になるようにコーティングし、次いで、加熱乾燥、更には、エージング処理等を施して、本発明にかかるバリア性樹脂層を形成することができる。なお、本発明において、上記の添加剤としては、特に、バリア性ポリエステル系樹脂が、その末端等に有するヒドロキシ基、あるいは、カルボキシ基等と反応し、架橋構造（三次元網状構造）を形成し得る多官能性イソシアネート化合物を添加することが好ましいものである。

【0018】上記において、バリア性ポリエステル系樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂と比較して、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性に優れ、更に、匂いに対するバリア性に優れ、内容物の保香性等を有するポリエステル系樹脂を使用することができる。具体的には、バリア性ポリエステル系樹脂としては、例えば、テレフタル酸等のベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸の一種またはそれ以上と、飽和二価アルコールの一種またはそれ以上との重縮合により生成する熱可塑性のポリエステル系樹脂を使用することができる。上記において、ベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルエーテル-4、4-ジカルボン酸、その他等を使用することができる。また、上記において、飽和二価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、2,2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ナフタレンジオール、その他の芳香族ジオール等を使用することができる。なお、本発明においては、上記のようなベンゼン核を基本骨格とする飽和芳香族ジカルボン酸に、更に、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸の一種ないしそ

れ以上を添加して共重縮合することもでき、その使用量としては、ベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸に対し、1〜10重量%位を添加して使用することが好ましい。また、本発明においては、上記と同様に、上記のような飽和二価アルコールについても、他の二価ないし多価アルコール等を使用して共重縮合することもできる。

【0019】本発明において、上記のバリア性ポリエステル系樹脂としては、具体的には、例えば、テレフタル酸とエチレングリコールとの重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とテトラメチレングリコールとの重縮合により生成する熱可塑性ポリブチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸と1,4-シクロヘキサジメタノールとの重縮合により生成する熱可塑性ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とイソフタル酸とエチレングリコールとの共重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とエチレングリコールと1,4-シクロヘキサジメタノールとの共重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、テレフタル酸とイソフタル酸とエチレングリコールとプロピレングリコールとの共重縮合により生成する熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、その他等を使用することができる。特に、本発明において、上記のバリア性ポリエステル系樹脂としては、エチレングリコールとテレフタル酸との重縮合からなり、更に、該エチレングリコール成分とテレフタル酸成分の一部をアジピン酸とイソフタル酸で変性して重縮合した変性ポリエステル系樹脂を使用することが好ましいものである。

【0020】ところで、本発明において、上記のようなバリア性ポリエステル系樹脂としては、ガラス転移点 T_g が、 $0^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $45^\circ\text{C} \sim 75^\circ\text{C}$ の範囲のものを使用することが望ましく、また、その分子量が、 $1000 \sim 30000$ 範囲、より好ましくは、 $10000 \sim 25000$ 範囲のものを使用することが望ましい。上記において、ガラス転移点 T_g が、 0°C 、更には、 45°C 未満の場合には、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性、あるいは、匂いに対するバリア性等に劣り、内容物の保香性等に欠け、その効果が劣り、また、ブロッキング、ヒートシール時の熱板への取られや滑り性低下による充填適性の低下等の理由で好ましくなく、また、ガラス転移点 T_g が、 75°C 、更には、 80°C を越える場合には、包装用材料としての積層材がかたくなり、耐ピンホール性、充填適性等が低下する等の理由で好ましくないものである。また、上記において、分子量が、 1000 、更には、 10000 未満の場合には、酸素ガス、水蒸気等に対するガスバリア性、あるいは、匂いに対するバリア性等に劣り、内容物の保香性等に欠け、その効果に劣るという理由で好ましくなく、また、

分子量が、25000、更には、30000を越えると、包装材料としての積層材がかたくなり、包装用容器、特に、液体調味料等を少量充填してなる、いわゆる、液体調味料用小袋として、耐ピンホール性、充填適性、開封性（カット性）等が低下することから好ましくないものである。

【0021】而して、本発明において、上記のバリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とし、これに、必要ならば、添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤等で十分に混練してなる樹脂組成物を調整し、これを通常のコーティング法でコーティングし、次いで、加熱乾燥、更には、エージング処理等を施すことにより形成するバリア性樹脂層は、無機酸化物の蒸着膜との密着性に優れ、その両者の接着強度は極めて強く、その層間において剥離する等の現象は認められず、更に、本発明においては、無機酸化物の薄膜と上記のバリア性樹脂層との2層が相乗してバリア性膜を構成し、それにより、その酸素ガス、水蒸気ガス等に対するバリア性を著しく向上させ、かつ、内容物の保香性、透明性、耐熱性、耐熱水性、ラミネート適性、その他等にも優れ、極めて良好な積層材を製造し得るものである。

【0022】次にまた、本発明において、本発明にかかる積層材包装用容器等を構成するシランカップリング剤を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜について説明すると、まず、シランカップリング剤を含むプライマー組成物としては、具体的には、シランカップリング剤と充填剤とを含むポリウレタン系樹脂組成物、または、シランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物を使用することができる。上記において、ポリウレタン系樹脂組成物を構成するシランカップリング剤としては、二元反応性を有する有機官能性シランモノマー類を使用することができ、例えば、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3、4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、ビス（ β -ヒドロキシエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルシリコンの水溶液等の1種ないしそれ以上を使用することができる。上記のようなシランカップリング剤は、その分子の一端にある官能基、通常、クロロ、アルコキシ、または、アセトキシ基等が加水分解し、シラノール基（SiOH）を形成し、これが、無機酸化物の薄膜を構成する金属、あるいは無機酸化物の薄膜表面上の活性な基、例

えば、水酸基等の官能基と何らかの作用により、例えば、脱水縮合反応等の反応を起こして、無機酸化物の薄膜表面上にシランカップリング剤が共有結合等で修飾され、更に、シラノール基自体の無機酸化物の薄膜表面に吸着や水素結合等により強固な結合を形成する。他方、シランカップリング剤の他端にあるビニル、メタクリロキシ、アミノ、エポキシ、あるいは、メルカプト等の有機官能基が、そのシランカップリング剤の薄膜の上に形成される、例えば、バリア性樹脂層、その他の層等を構成する物質と反応して強固な結合を形成する。而して、本発明においては、上記のような化学結合等により、無機酸化物の薄膜とバリア性樹脂層とが強固に密着して、そのラミネート強度を高め、ラミネート強度の高い強固な積層構造を形成可能とするものである。本発明においては、シランカップリング剤が有する無機性と有機性とを利用し、無機酸化物の薄膜と、バリア性樹脂層との密着性を向上させ、これにより、そのラミネート強度等を高めるものである。

【0023】次に、本発明において、上記のポリウレタン系樹脂組成物を構成する充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、シリカ、タルク、ガラスフリット、樹脂粉末、その他等のものを使用することができる。これは、ポリウレタン系樹脂組成物について、その粘度等を調整し、そのコーティング適性等を高めるものである。

【0024】更に、本発明において、上記のポリウレタン系樹脂組成物を構成するポリウレタン系樹脂としては、例えば、多官能イソシアネートとヒドロキシル基含有化合物との反応により得られるポリマー、具体的には、例えば、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアナート等の芳香族ポリイソシアナート、あるいは、ヘキサメチレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート等の脂肪族ポリイソシアナート等の多官能イソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール等のヒドロキシル基含有化合物との反応により得られる一液ないし二液型ポリウレタン系樹脂を使用することができる。而して、本発明において、上記のようなポリウレタン系樹脂を使用することにより、コーティング薄膜の伸長度を向上させ、例えば、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後加工適性を向上させ、後加工時における無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するものである。

【0025】而して、本発明において、上記のポリウレタン系樹脂組成物としては、ポリウレタン系樹脂、1～30重量%に対し、シランカップリング剤、0.05～10重量%位、好ましくは、0.1重量%～5重量%位、充填剤0.1～20重量%位、好ましくは、0.5～10重量%位の割合で添加し、更に、必要ならば、安

定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混合してポリウレタン系樹脂組成物を調整するものである。而して、本発明においては、上記のようなポリウレタン系樹脂組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法で無機酸化物の薄膜の上にコーティングし、しかる後コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去して、本発明にかかるコーティング薄膜を形成することができる。なお、本発明において、ポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜の膜厚としては、例えば、0.01～50 μ m位、好ましくは、0.1～5 μ m位が望ましい。なお、本発明において、上記のポリウレタン系樹脂組成物には、更に、必要な場合には、例えば、ニトロセルロース等のセルロース誘導体、その他等の結合剤を任意に添加することができる。

【0026】次に、本発明において、上記のシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物について説明すると、本発明においては、前述のシランカップリング剤を同様に使用し、そのシランカップリング剤の1種ないしそれ以上に、溶媒、希釈剤として、水(100)%若しくは、少なくとも、水を含むエタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、あるいは、酢酸エチル等の単体あるいは混合体からなる溶媒、希釈剤等を加えて十分に溶解ないし混合してシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物を調整する。次に、本発明においては、上記で調整した水・アルコール系組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法で無機酸化物の薄膜の上にコーティングし、しかる後コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去して、本発明にかかるコーティング薄膜を形成することができる。而して、本発明において、上記のコーティング薄膜の膜厚としては、例えば、シランカップリング剤による単分子膜の状態では、例えば、数十Å～数千Å位、更に、数 μ m位の膜厚であることが望ましい。上記において、シランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物の調整に際しては、必要ならば、樹脂等の結合剤、安定剤、充填剤、滑剤、紫外線吸収剤、その他等の添加剤を任意に添加することができる。また、上記のシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物において、シランカップリング剤の含有量としては、0.05～10重量%位、好ましくは、0.1～5重量%位が望ましく、また、水の含有量としては、1.0～100重量%位、好ましくは、5.0～75重量%位が望ましく、更に、アルコールの含有量としては、0.5～75重量%位、好ましくは、1.0～50重量%位が望ましい。而して、本発明においては、前述と同様に、シランカップ

リング剤による化学結合等により、無機酸化物の薄膜とバリア性樹脂層とが強固に密着し、そのラミネート強度を高め、ラミネート強度の高い強固な積層構造を形成可能とするものである。更に、本発明においては、シランカップリング剤が有する無機性と有機性とを利用し、無機酸化物の薄膜と、バリア性樹脂層との密着性を向上させ、これにより、そのラミネート強度等を高めるものである。

【0027】次に、本発明において、本発明にかかる積層材を構成するポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜について説明すると、上記のポリエステル系樹脂としては、前述の、例えば、テレフタル酸等のベンゼン核を基本骨格とする芳香族飽和ジカルボン酸の一種またはそれ以上と、飽和二価アルコールの一種またはそれ以上との重縮合により生成する熱可塑性のポリエステル系樹脂を同様に使用することができる。

【0028】ところで、本発明において、上記のポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物としては、前述のポリエステル系樹脂の1種ないしそれ以上をビヒクルの主成分とし、更に、必要ならば、例えば、シランカップリング剤、充填剤、安定剤、硬化剤、架橋剤、滑剤、紫外線吸収剤、その他等の添加剤の1種ないしそれ以上を任意に添加し、溶媒、希釈剤等を加えて十分に混練してポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を調整する。而して、本発明においては、上記のようなポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法で無機酸化物の薄膜の上にコーティングし、しかる後コーティング膜を乾燥させて溶媒、希釈剤等を除去し、更に、必要ならば、エージング処理等を施して、本発明にかかるコーティング薄膜を形成することができる。なお、本発明において、ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜の膜厚としては、例えば、0.01～50 μ m位、好ましくは、0.1～5 μ m位が望ましい。なお、本発明において、上記のポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜は、無機酸化物の薄膜とバリア性樹脂層との密着性等を向上させるという作用効果を奏するばかりではなく、内容物の匂い等に対する保香性等を向上させるという作用効果を奏するという利点を有するものである。

【0029】次に、本発明において、本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成するヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂としては、熱によって溶解し相互に融着し得る樹脂のフィルムないしシートを使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレ

10

20

30

40

50

ン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテンポリマー、ポリエチレンまたはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、その他等の樹脂のフィルムないしシートを使用することができる。而して、上記のフィルムないしシートは、その樹脂を含む組成物によるコーティング膜の状態で使用することができる。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、 $5\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位が好ましくは、更には、 $10\mu\text{m}$ ないし $150\mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0030】なお、本発明において、上記のヒートシール性樹脂層を形成するヒートシール性樹脂としては、特に、メタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することが好ましいものである。而して、上記のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体としては、例えば、二塩化ジルコニウムとメチルアルモキシンの組み合わせによる触媒等のメタロセン錯体とアルモキシンの組み合わせによる触媒、すなわち、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することができる。メタロセン触媒は、現行の触媒が、活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているのに対し、活性点が均一であることからシングルサイト触媒とも呼ばれているものである。具体的には、三菱化学株式会社製の商品名「カーネル」、三井石油化学工業株式会社製の商品名「エボリュ」、米国、エクソン・ケミカル(EXXON CHEMICAL)社製の商品名「エクザクト(EXACT)」、米国、ダウ・ケミカル(DOW CHEMICAL)社製の商品名「アフィニティー(AFFINITY)」、商品名「エンゲージ(ENGAGE)」等のメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体を使用することができる。而して、本発明において、上記のようなメタロセン触媒を用いて重合したエチレン・ α -オレフィン共重合体の樹脂としては、そのフィルムないしシート、あるいはその共重合体を含む組成物によるコーティング膜等の状態で使用することができ、それによって、最内層を構成するヒートシール性を有する樹脂のフィルムないしシートとして機能し、而して、その低温ヒートシール性により、製袋時等の後加工において、無機酸化物の薄膜等に生じるクラック等の発生を防止することが可能となるものである。その膜もしくはフィルムないしシートの厚さとしては、 $3\mu\text{m}$ ないし $300\mu\text{m}$ 位、好ましくは、 $5\mu\text{m}$ ないし $100\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明に

おいては、上記のメタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・ α -オレフィン共重合体に、更に、例えば、部分架橋エチレン-プロピレンゴム(EPDM)、エチレン-プロピレンゴム(EPR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックコポリマー(SBS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロックコポリマー(SIS)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー(SEBS)等の熱可塑性エラストマーの1種ないしそれ以上を添加してなる樹脂組成物によるヒートシール性樹脂層を使用することもできる。また、本発明においては、上記のメタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、その他等のポリオレフィン系樹脂と、例えば、共押し出し、タンデム押し出し等により2層以上に積層して、ヒートシール性樹脂層を形成することもできるものである。

【0031】次に、本発明において、上記のバリア性樹脂層面に、上記のヒートシール性樹脂層を積層する方法としては、例えば、ラミネート用接着剤によるラミネート用接着剤層を介して積層するドライラミネーション法、あるいは、溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層を介して積層する押し出しラミネーション法等で行うことができる。上記において、ラミネート用接着剤としては、例えば、1液、あるいは、2液型の硬化しない非硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系、ゴム系、その他等の溶剤型、水性型、あるいは、エマルジョン型等のラミネート用接着剤を使用することができる。而して、上記のラミネート用接着剤のコーティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアロールコート法、グラビアロールコート法、キスコート法、リバースロールコート法、フォンテン法、トランスファーロールコート法、その他等の方法で塗布することができ、そのコーティング量としては、 $0.1\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ (乾燥状態)位、より好ましくは、 $1\sim 6\text{g}/\text{m}^2$ (乾燥状態)位が望ましい。なお、本発明においては、上記のラミネート用接着剤には、例えば、シランカップリング剤等の接着促進剤を任意に添加することができる。次にまた、上記において、溶融押し出し接着性樹脂としては、前述の熱可塑性樹脂層を形成する熱可塑性樹脂を同様に使用することができる。而して、本発明において、溶融押し出し接着性樹脂としては、特に、低密度ポリエチレン、特に、線状低密度ポリエチレン、酸変性ポリエチレンを使用することが好ましいものである。上記の溶融押し出し接着性樹脂による溶融押し出し樹脂層の膜厚としては、 $5\sim 100\mu\text{m}$ 位、より好ましくは、 $10\sim 60\mu\text{m}$ 位が望ましい。なお、本発明において、上記の押し出しラミネーション方により積層を行う際に、より強固な接着強度を得る必要がある場合には、例えば、コーティング薄膜面に、アンカー

コート剤等の接着改良剤等をコートすることもできる。上記のアンカーコート剤としては、具体的には、例えば、アルキルチタネート等の有機チタン系アンカーコート剤、イソシアネート系アンカーコート剤、ポリエチレンイミン系アンカーコート剤、ポリブタジエン系アンカーコート剤、その他等の水性あるいは油性等の各種のアンカーコート剤を使用することができる。而して、本発明においては、上記のアンカーコート剤を、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥して、アンカーコート剤層を形成することができる。上記において、アンカーコート剤の塗布量としては、 $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位が望ましい。

【0032】なお、本発明において、上記のラミネート用接着剤としては、特に、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されてラミネート用接着剤を使用して形成することが好ましいものである。具体的には、前述の多官能イソシアネートとヒドロキシル基含有化合物との反応により得られるポリマー、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、あるいは、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート等の多官能イソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリアクリレートポリオール等のヒドロキシル基含有化合物との反応により得られる一液ないし二液型硬化型ポリウレタン系樹脂をビヒクルの主成分とするラミネート用接着剤組成物を使用し、これを、例えば、ロールコート、グラビアコート、ナイフコート、デップコート、スプレイコート、その他のコーティング法でコーティングし、溶剤、希釈剤等を乾燥して、本発明にかかる積層材を構成するラミネート用接着剤層を形成することができる。上記において、ラミネート用接着剤層の膜厚としては、 $0.1 \sim 6 \text{ g/m}^2$ （乾燥状態）位が望ましい。而して、本発明において、上記のようなポリウレタン系樹脂を使用することにより、上記と同様に、接着剤層を構成する薄膜の伸長度を向上させ、例えば、ラミネート加工、あるいは、製袋加工等の後加工適性を向上させ、後加工時における無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するものである。

【0033】ところで、本発明において、上記の本発明にかかる積層材を構成するポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されるラミネート用接着剤層としては、JIS K6301に準じた4号ダンベルにて23℃、50%RH的环境下で300mm/min.の速度条件で測定して、300%～550%の引っ張り伸度を

有するものであることが望ましいものである。本発明において、上記のラミネート用接着剤層の引っ張り伸度は、積層材を構成する無機酸化物の薄膜、バリア性樹脂層、ラミネート用接着剤層、ヒートシール性樹脂層等との密着性を向上させ、これにより、無機酸化物の薄膜のクラック等の発生を防止するものである。上記において、引っ張り伸度が、300%未満であると、柔軟性に欠け、ラミネートあるいは製袋または製函等の後加工において、無機酸化物の薄膜にクラック等が発生して好ましくなく、また、引っ張り伸度が、550%を越えると、柔軟性が過剰になり、引き裂き性に劣り、例えば、包装用容器の開封性に劣るので好ましくないものである。

【0034】なお、本発明にかかる積層材においては、これを構成するいずれかの層に、例えば、文字、図形、絵柄、記号等からなる印刷絵柄層を形成することができる。上記の印刷絵柄層としては、例えば、上記の第1のバリア性薄膜の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他等のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他等の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他等からなる所望の印刷絵柄を形成することにより構成することができる。

【0035】次に、本発明において、本発明にかかる積層材、包装用容器等を構成する材料として、例えば、水蒸気、水等のバリア性を有する低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の樹脂のフィルムないしシート、あるいは、酸素、水蒸気等に対するバリア性を有するポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の樹脂のフィルムないしシート、樹脂に顔料等の着色剤を、その他、所望の添加剤を加えて混練してフィルム化してなる遮光性を有する各種の着色樹脂のフィルムないしシート等を使用することができる。これらの材料は、一種ないしそれ以上を組み合わせ使用することができる。上記のフィルムないしシートの厚さとしては、任意であるが、通常、 $5 \mu\text{m}$ ないし $300 \mu\text{m}$ 位、更には、 $10 \mu\text{m}$ ないし $100 \mu\text{m}$ 位が望ましい。

【0036】なお、本発明においては、通常、包装用容器は、物理的にも化学的にも過酷な条件におかれることから、包装用容器を構成する包装材料には、厳しい包装適性が要求され、変形防止強度、落下衝撃強度、耐ピンホール性、耐熱性、密封性、品質保全性、作業性、衛生性、その他等の種々の条件が要求され、このために、本発明においては、上記のような諸条件を充足する材料を任意に選択して使用することができ、具体的には、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度

ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸共重合体、メチルペンテンポリマー、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体(A S系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(A B S系樹脂)、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化物、フッ素系樹脂、ジエン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ニトロセルロース、その他等の公知の樹脂のフィルムないしシートから任意に選択して使用することができる。その他、例えば、セロハン等のフィルム、合成紙等も使用することができる。本発明において、上記のフィルムないしシートは、未延伸、一軸ないし二軸方向に延伸されたもの等のいずれのものでも使用することができる。また、その厚さは、任意であるが、数 μm から300 μm 位の範囲から選択して使用することができる。更に、本発明においては、フィルムないしシートとしては、押し出し成膜、インフレーション成膜、コーティング膜等のいずれの性状の膜でもよい。また、本発明において、本発明にかかる積層材を構成するいずれかの層に、例えば、オフセット印刷、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷、その他により、文字、図形、絵柄、記号等からなる所望の印刷絵柄層を形成することもできることは言うまでもないことである。

【0037】次に、本発明において、上記のような積層材を使用して製袋ないし製函する方法について説明すると、例えば、包装用容器がプラスチックフィルム等からなる軟包装袋の場合、上記のような方法で製造した積層材を使用し、その内層のヒートシール性樹脂層の面を対向させて、それを折り重ねるか、或いはその二枚を重ね合わせ、更にその周辺端部をヒートシールしてシール部を設けて袋体を構成することができる。而して、その製袋方法としては、上記の積層材を、その内層の面を対向させて折り曲げるか、あるいはその二枚を重ね合わせ、更にその外周の周辺端部を、例えば、側面シール型、二方シール型、三方シール型、四方シール型、封筒貼りシール型、合掌貼りシール型(ピローシール型)、ひだ付シール型、平底シール型、角底シール型、その他等のヒートシール形態によりヒートシールして、本発明にかかる種々の形態の包装用容器を製造することができる。その他、例えば、自立性包装袋(スタンディングパウチ)等も製造することが可能であり、更に、本発明においては、上記の積層材を使用してチューブ容器等も製造する

ことができる。上記において、ヒートシールの方法としては、例えば、バーシール、回転ロールシール、ベルトシール、インパルスシール、高周波シール、超音波シール等の公知の方法で行うことができる。なお、本発明においては、上記のような包装用容器には、例えば、ワンピースタイプ、ツウピースタイプ、その他等の注出口、あるいは開閉用ジッパー等を任意に取り付けることができる。

【0038】本発明において、上記のようにして製造した包装用容器は、種々の飲食品、接着剤、粘着剤等の化学品、化粧品、医薬品、その他等の種々の物品、特に、液体調味料等の液状ないし粘体状の物品の充填包装に使用されるものである。而して、本発明においては、本発明にかかる包装用容器に内容物、特に、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物を充填包装する場合、内容物が、袋体内面に影響し、しばしば、層間剥離等の現象を発生し、その要なさないことがあることから、袋体を構成する積層材において、該積層材を構成する無機酸化物の薄膜とヒートシール性樹脂層との間の水中での剥離強度が、50g/15mm巾以上であり、更に、25℃下での剥離強度が、200g/15mm巾以上であることが望ましいものである。上記において、水中での剥離強度が、50g/15mm巾未満であると、例えば、ボイル、レトルト等の熱水中で殺菌する用途等の場合、あるいは、高湿度下で使用する場合、包装用材料として、十分な強度が得られず、例えば、酸素ガスバリア性等の低下をきたすことから好ましくはなく、更に、25℃下での剥離強度が、200g/15mm巾未満であると、包装用材料としての実用強度が得られないということから好ましくないものである。なお、本発明にかかる積層材は、例えば、プラスチック成形容器のフランジ部に貼り合わせて、蓋材としても使用することができるものである。

【0039】

【実施例】上記の本発明について実施例を挙げて更に具体的に説明する。

実施例1

まず、上記の厚さ15 μm の二軸延伸ナイロン6フィルムの一方の面に、化学気相成長法(CVD)を用いて、厚さ200Åの酸化珪素の蒸着膜を形成した。他方、シランカップリング剤として、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランを使用し、該シランカップリング剤1.0重量%、シリカ粉末1.0重量%、ポリウレタン系樹脂13~15重量%、ニトロセルロース3~4重量%、トルエン31~38重量%、メチルエチルケトン(MEK)29~30重量%、イソプロピルアルコール(IPA)15~16%からなるポリウレタン系樹脂組成物を調整した。次に、上記のポリウレタン系樹脂組成物を使用して、これを、上記で形成した厚さ200Åの酸化珪素の蒸着膜面に、グラビアロ

ールコート法を利用してコーティングし、次いで、10℃で5秒間乾燥して、上記のポリウレタン系樹脂組成物によるコーティング薄膜（厚さ0.4 g/m²、乾燥状態）を形成した。次いで、上記のコーティング薄膜面に、上記と同様に、バリア性ポリエステル樹脂10重量部を、トルエンとメチルエチルケトン（1：1）とからなる混合溶媒90重量部に加え、十分に混練してなる樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法でコーティングして、厚さ3.0 g/m²（乾燥状態）のコーティング膜を形成し、次いで、120℃で30秒間加熱乾燥処理してバリア性樹脂層を形成した。次に、上記で形成したバリア性樹脂層面に、ポリエステルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚1 μmにコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン-α-オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ30 μmに共押し出しして、厚さ60 μmの共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。

二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化珪素の蒸着膜／コーティング薄膜／バリア性樹脂層／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、内容物の保香性にも優れ、更に、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0040】実施例2

まず、厚さ15 μmの二軸延伸ナイロン6フィルムの一方の面に、物理気相成長法（PVD）を利用して、厚さ200 Åの酸化アルミニウムの蒸着膜を形成した。他方、熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂5重量部をトルエンとメチルエチルケトン（1：1）とからなる混合溶媒95重量部で十分に混練してポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を調整し、次いで、該ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を使用し、上記で形成した酸化アルミニウムの蒸着膜面に、グラビアロールコート法を用いてコーティングし、次に、120℃で20秒間乾燥して、ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜（厚さ0.3 g/m²、乾燥状態）を形成した。次いで、上記で形成したポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜面の上に、バリア性ポリエステル樹脂8重量部を、トルエンと酢酸エチル（1：1）とからなる混合溶媒9

2重量部に添加し、十分に混練してなる樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法でコーティングして、厚さ3.0 g/m²（乾燥状態）のコーティング膜を形成し、次いで、120℃で30秒加熱処理してバリア性樹脂層を形成した。次いで、上記で形成したバリア性樹脂層面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を利用して、膜厚1 μmにコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン-α-オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ30 μmに共押し出しした厚さ60 μmの共押し出しフィルムを製造し、これを積層してヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。

二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化アルミニウムの蒸着膜／バリア性樹脂層／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、内容物の保香性にも優れ、更に、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0041】実施例3

まず、厚さ15 μmの二軸延伸ナイロン6フィルムの一方の面に、化学気相成長法（CVD）を利用して、厚さ150 Åの酸化珪素の蒸着膜を2層重層して形成して多層膜を形成した。他方、シランカップリング剤として、N-β（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを使用し、該シランカップリング剤1.0重量%を、水：イソプロピールアルコール（IPA）＝1：1とからなる混合溶媒100重量部に溶解させ、濃度1.0% w tのシランカップリング剤を含む水・アルコール系組成物を調整した。次に、上記で調整した水・アルコール系組成物を使用し、上記で形成した厚さ150 Åの酸化珪素の蒸着膜を2層重層し、多層膜とした酸化珪素の蒸着膜面に、上記の実施例1と同様に、グラビアロールコート法を利用して、コーティングし、次いで、120℃で20秒間乾燥して、上記の水・アルコール系組成物によるコーティング薄膜（厚さ0.5 g/m²、乾燥状態）を形成した。次に、上記で形成してコーティング薄膜面に、バリア性ポリエステル樹脂10重量部を、トルエンとメチルエチルケトン（1：1）とからなる混合溶媒90重量部に加え、更に、トリレンジイソシアネート0.1部を加え、十分に混練してなる樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法でコーテ

25

イングして、厚さ 3.0 g/m^2 （乾燥状態）のコーティング膜を形成し、次いで、 120°C で30秒間加熱処理してバリア性樹脂層を形成した。次に、上記で形成したバリア性樹脂層面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ にコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に共押し出して厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムを製造し、これを積層してヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。

二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化珪素の蒸着膜2層／コーティング薄膜／バリア性樹脂層／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層。

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、内容物の保香性にも優れ、更に、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0042】実施例4

まず、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロン6フィルムの一方の面に、物理気相成長法（PVD）を用いて、厚さ $200\text{ }\text{\AA}$ の酸化アルミニウムの蒸着膜を2層重層し、多層膜を形成した。他方、熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂5重量部をトルエンとメチルエチルケトン

（1：1）からなる混合溶媒95重量部で十分に混練してポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を調整し、次いで、該ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を使用し、上記で形成した酸化アルミニウムの蒸着膜を2層重層して形成した多層膜面に、グラビアロールコート法を用いてコーティングし、次に、 120°C で20秒間乾燥して、ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜（厚さ 0.3 g/m^2 乾燥状態）を形成した。次いで、上記で形成したポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜面上に、バリア性ポリエステル樹脂8重量部を、トルエンと酢酸エチル（1：1）とからなる混合溶媒92重量部に添加し、更に、トリレンジイソシアネート0.5部を加え、十分に混練してなる樹脂組成物を使用し、これをグラビアロールコート法でコーティングして、厚さ 3.0 g/m^2 （乾燥状態）のコーティング膜を形成し、次いで、 120°C で30秒加熱処理してバリア性樹脂層を形成した。次に、上記で形成したバリア性樹脂層面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネー

26

トとからなる2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ にコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化アルミニウムの蒸着膜2層／コーティング薄膜／バリア性樹脂層／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、内容物の保香性にも優れ、更に、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0043】実施例5

まず、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の二軸延伸ナイロン6フィルムの一方の面に、化学気相成長法（CVD）を用いて、厚さ $200\text{ }\text{\AA}$ の酸化珪素の蒸着膜を形成し、次に、該酸化珪素の蒸着膜の上に、更に、物理気相成長法（PVD）を用いて、厚さ $200\text{ }\text{\AA}$ の酸化アルミニウムの蒸着膜を形成し、2層の蒸着膜を重層して多層膜を形成した。他方、熱可塑性ポリエチレンテレフタレート樹脂5重量部をトルエンとメチルエチルケトン（1：1）からなる混合溶媒95重量部で十分に混練してポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を調整し、次いで、該ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物を使用し、上記で形成した2層の蒸着膜を重層した多層膜面に、グラビアロールコート法を用いてコーティングし、次に、 120°C で20秒間乾燥して、ポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜（厚さ 0.3 g/m^2 乾燥状態）を形成した。次に、上記で形成したポリエステル系樹脂を含むプライマー組成物によるコーティング薄膜面上に、上記の実施例4と全く同様にして、バリア性樹脂層を形成した。次に、上記で形成したバリア性樹脂層面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚 $1\text{ }\mu\text{m}$ にコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ に共押し出して、厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の

層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。
二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化ケイ素の蒸着膜・酸化アルミニウムの蒸着膜／コーティング薄膜／バリア性樹脂層／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層
上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、内容物の保香性にも優れ、更に、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0044】実施例6

まず、上記の厚さ15 μ mの二軸延伸ナイロン66フィルムの一方向面に、物理気相成長法(PVD)を用いて、厚さ200Åの酸化アルミニウムの蒸着膜を形成し、次に、該酸化アルミニウムの蒸着膜の上に、化学気相成長法(CVD)を用いて、厚さ200Åの酸化珪素の蒸着膜を形成し、2層の蒸着膜を重ねて多層膜を形成した。次に、上記で形成した2層の蒸着膜を重ねた多層膜面に、上記の実施例1と全く同様にして、コーティング薄膜とバリア性樹脂層を形成した。上記で形成したバリア性樹脂層面上に、ポリエーテルポリオールとイソシアネートとからなる2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を利用して、膜厚1 μ mにコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ30 μ mに共押し出して、厚さ60 μ mの共押し出しフィルムを製造し、これを積層してヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。

二軸延伸ナイロン66フィルム・酸化アルミニウムの蒸着膜・酸化ケイ素の蒸着膜／コーティング薄膜／バリア性樹脂層／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層
上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造したところ、高度なバリア性を有し、そのバリア性の劣化も認められず、また、内容物の保香性にも優れ、更に、ラミネート強度に優れた極めて良好な結果を得た。

【0045】比較例1

化学気相成長法(CVD)を利用して形成した厚さ200Åの酸化珪素の蒸着膜を有する厚さ15 μ mの二軸延伸ナイロン6フィルムの厚さ200Åの酸化ケイ素の蒸着膜面に、上記の実施例1と同じ2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコー

ト法を用いて、膜厚1 μ mにコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ30 μ mに共押し出して、厚さ60 μ mの共押し出しフィルムからなるヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる積層材を製造した。

二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化ケイ素の蒸着膜／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造した。

【0046】比較例2

物理気相成長法(PVD)を利用して形成した厚さ200Åの酸化アルミニウムの蒸着膜を有する厚さ15 μ mの二軸延伸ナイロン6フィルムの厚さ200Åの酸化アルミニウムの蒸着膜面に、上記の実施例2と同じ2液硬化型ポリウレタン系樹脂の7%の酢酸エチルとトルエン溶液からなるアンカーコート剤を使用し、これを、グラビアロールコート法を用いて、膜厚1 μ mにコーティングしてアンカーコート剤層を形成し、次いで、該アンカーコート剤層面に、線状低密度ポリエチレンと、メタロセン触媒を使用して重合してなるエチレン- α -オレフィン共重合体とを使用し、各々厚さ30 μ mに共押し出した厚さ60 μ mの共押し出しフィルムを製造し、これを積層してヒートシール性樹脂層を形成し、下記の層構成からなる本発明にかかる積層材を製造した。

二軸延伸ナイロン6フィルム・酸化アルミニウムの蒸着膜／アンカーコート剤層／ヒートシール性樹脂層

上記で製造した積層材を使用し、ダイロール充填包装機により三方シール型のプラスチック袋を形成すると共に液体調味料を充填し、しかる後、その開口部をヒートシールして充填包装製品を製造した。

【0047】実験例1

上記の実施例1～6で製造した各積層材と包装用容器、および、上記の比較例1～2で製造した各積層材と包装用容器を使用し、実施例1～6のものは、無機酸化物之薄膜の面とコーティング蒸着膜の面とヒートシール性樹脂層の面、比較例1～2のものは、無機酸化物の蒸着膜の面とヒートシール性樹脂層の面とのラミネート強度試験及び引き裂き性試験を行なった。上記のラミネート強度試験は、剥離試験機(株式会社オリエンテック製、機種名、テンシロン万能試験機)を使用し、試料15mm巾、剥離角度90度、ロードセル5kgf、剥離速度50mm/minの条件で行なった。また、引き裂き性試験は、積層材の端に5mmの切り込みを入れ、手で引き裂き、その引き裂き感を評価した。その結果を下記の表1に示す。

【0048】

(表1)

	積層材の剥離強度 (gf/15mm)	容器の剥離強度 (gf/15mm)	引き裂き性
実施例1	剥離不可	剥離不可	○
実施例2	剥離不可	剥離不可	○
実施例3	剥離不可	剥離不可	○
実施例4	剥離不可	剥離不可	○
実施例5	剥離不可	剥離不可	○
実施例6	剥離不可	剥離不可	○
比較例1	380	370	×
比較例2	390	350	×

上記の表1において、引き裂き性の見方は、○は、抵抗なく引き裂けること、×は、基材とシーラント層とが泣き別れし、引き裂けないことを意味するものである。

【0049】上記の表1に示すように、実施例1～6のものは、比較例1～2のものに対し、ラミネート強度が著しく高く、このことより、コーティング薄膜を形成することで剥離強度が向上することが判明した。また、引き裂き性も良好であった。一方、比較例1～2のものは、ラミネート強度はあまり向上せず、好ましくなかった。

【0050】実験例2

更に、上記の実施例1～6で製造した積層材と、上記の比較例1～2で製造した積層材を使用し、これを製袋ないし製函して製造した包装用容器について、下記のデータを測定した。

(1) 酸素透過度の測定

これは、温度23℃、湿度90%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機〔機種名、オクストラン(OXTRAN)〕にて測定した。

(2) 水蒸気透過度の測定

これは、温度40℃、湿度100%RHの条件で、米国、モコン(MOCON)社製の測定機〔機種名、パーマトラン(PERMATRAN)〕で測定した。上記の測定結果について、下記の表2に示す。

【0051】

(表2)

	包装用容器	
	酸素透過度	水蒸気透過度
実施例1	0.9	1.5
実施例2	1.1	2.5
実施例3	0.7	0.9
実施例4	0.9	1.0
実施例5	0.9	1.0
実施例6	0.8	0.8
比較例1	2.4	4.3
比較例2	2.5	4.5

上記の表2において、酸素透過度は、 $\text{cm}^3/\text{m}^2/\text{day} \cdot 23^\circ\text{C} \cdot 90\% \text{RH}$ の単位であり、また、水蒸気透過度は、 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day} \cdot 40^\circ\text{C} \cdot 100\% \text{RH}$ の単位である。

【0052】上記の表2に示す結果より明らかなよう

に、実施例1～6のものは、酸素透過度および水蒸気透

過度において良好であったが、これに対し、比較例1～2のものは、そのいずれも、劣るものであった。

【0053】実験例3

更に、上記の実施例1～6で製造した積層材、および、上記の比較例1～2で製造した積層材を製袋ないし製函して製造した包装用容器について、下記のデータを測定した。

(1) 官能評価

これは、包装用容器内にドレッシング（青ジソドレッシング）を10cc入れて密閉した包装体250袋を、アルミニウム箔積層パウチ中に入れて密封し、37℃で2日間保管した後、アルミニウム箔積層パウチを開封し、パネラー5人にて官能評価を行った。上記の測定結果について、下記の表3に示す。

【0054】

(表3)

	官能評価得点
実施例1	23
実施例2	23
実施例3	25
実施例4	25
実施例5	25
実施例6	25
比較例1	17
比較例2	13

上記の表1において、殆ど臭わない、5点、多少臭う、3点、かなり臭う、1点と評価し、5人の合計点を官能評価得点として評価した。

【0055】上記の表3に示す結果より明らかなように、実施例1～6のものは、保香性において良好であったが、これに対し、比較例1～2のものは、そのいずれも、劣っていた。

【0056】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明は、耐衝撃性、耐突き刺し性等に優れた強靱性を有するナイロンフィルム、無機酸化物の薄膜とバリア性ポリエステル系樹脂によるバリア性樹脂膜との組み合わせ、伸長性を有するポリウレタン系樹脂等に着目し、まず、ナイロンフィルムの一方の面に、無機酸化物の薄膜の1層または2層以上の多層膜を設け、更に、該無機酸化物の

薄膜の上に、バリア性ポリエステル系樹脂をビヒクルの主成分とする樹脂組成物によるバリア性樹脂層を設け、更に、該バリア性樹脂層面に、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルポリオールとイソシアネートとの硬化反応により皮膜形成されるラミネート用接着剤層等を介して、少なくとも、ヒートシール性樹脂層を積層して積層材を製造し、而して、該積層材を使用して製袋または製函して包装用容器を製造し、次いで、該包装用容器内に内容物、特に、液体調味料等の液状ないし粘体状の内容物を充填包装して、優れた透明性と、酸素ガスあるいは水蒸気等に対する高いバリア性を有し、更に、耐衝撃性、耐突き刺し性、ラミネート強度等に優れ、液状ないし粘体状の内容物の充填包装適性を有し、かつ、後加工時にクラック等の発生もなく、極めて高い後加工適性を有し、更に、包装製品を電子レンジにかけても、十分にその電子レンジ適性を有し、包装用材料として種々の物品、特に、液状ないし粘体状の内容物の包装適性を有する透明バリアフィルム、それを使用した積層材および包装用容器等を製造し得ることができるというものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図である。

【図2】本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図である。

【図3】本発明にかかる積層材の層構成を示す概略的断面図である。

【図4】本発明にかかる積層材を使用して製袋ないし製函した包装用容器の構成を示す概略的斜視図である。

【図5】本発明にかかる積層材を使用して製袋ないし製函した包装用容器の構成を示す概略的斜視図である。

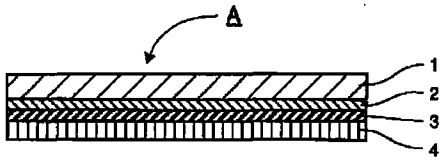
【図6】巻き取り式蒸着機の一例を示す概略的構成図である。

【図7】プラズマ化学蒸着装置の一例を示す概略的構成図である。

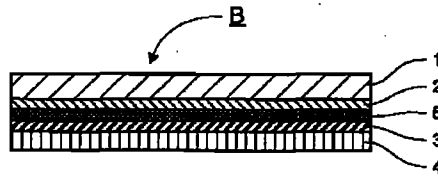
【符号の説明】

- 1 ナイロンフィルム
- 2 無機酸化物の薄膜
- 3 バリア性樹脂層
- 4 ヒートシール性樹脂層
- 5 コーティング薄膜
- 6 アンカーコート剤層
- 6a ラミネート用接着剤層
- 7 シール部
- A 積層材
- B 積層材
- C 積層材
- D 三方シール型の軟包装用容器
- E 二方シール型の軟包装用容器

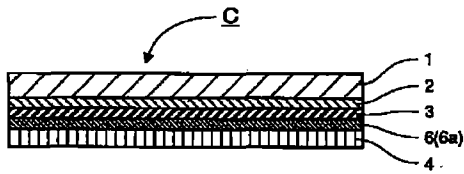
【図1】



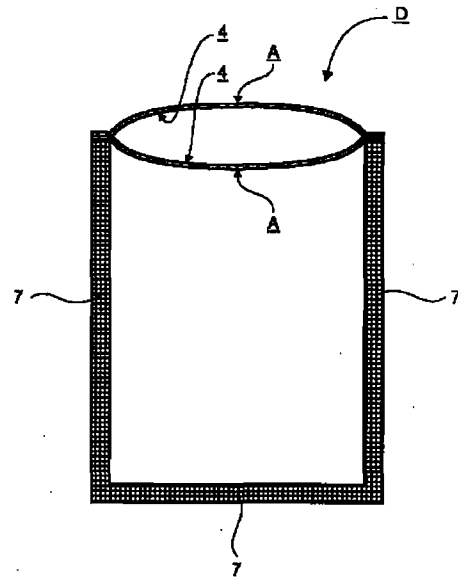
【図2】



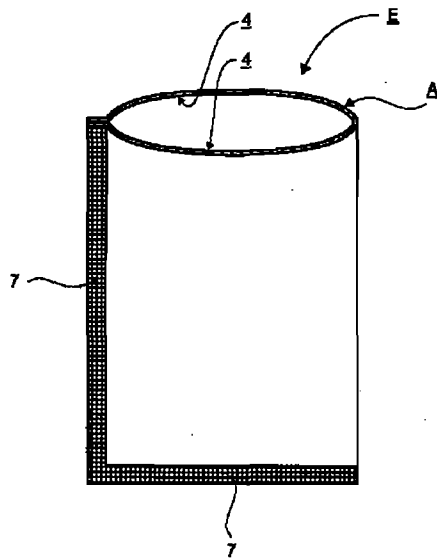
【図3】



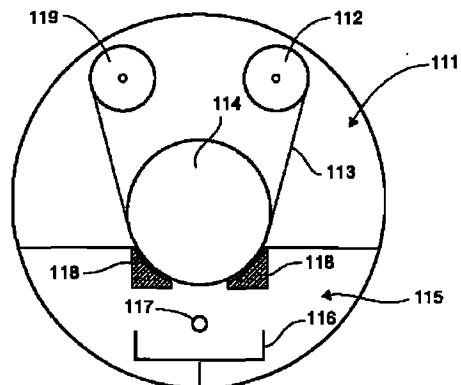
【図4】



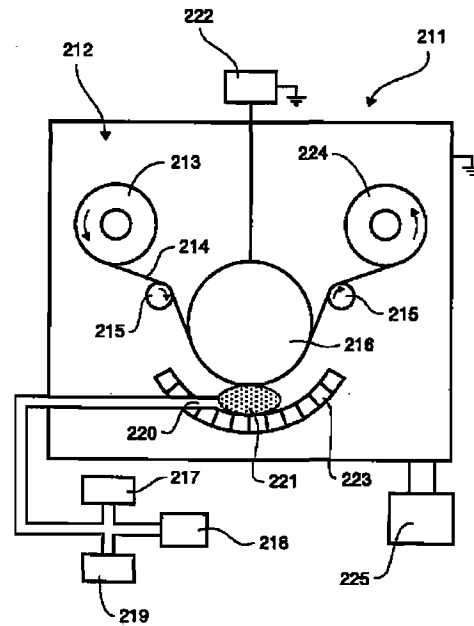
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72) 発明者 都築 充典
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 高橋 秀明
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 山本 浩
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
大日本印刷株式会社内

F ターム (参考) 3E086 AD01 BA04 BA15 BA40 BB02
BB05 BB15 BB22 BB41 BB51
BB85 CA01 CA11 CA35

4F100 AA17B AA19B AA20B AH06E
AK01D AK41C AK41E AK42C
AK48A AK51C AK51G AK52E
AK54G AL05C AL06C AS00E
BA04 BA05 BA10A BA10D
BA13B BA25C CB00 CB02
DA01 DA02 EH66B EJ38A
EJ65E EJ67E GB16 GB17
GB23 JA05C JA07C JD02C
JL12D JM02B JN01 YY00C